



团 体 标 准

T/CAMDI XXX—2022

用于医学植入物的增材制造聚醚醚酮（PEEK）材料

Poly-ether-ether-ketone (PEEK) materials for additive manufacturing of implantable medical device

（征求意见稿）

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

（注意：该表述在标准审定前的任何阶段不得删除）

2022-××-××发布

2022-××-××实施

中国医疗器械行业协会 发布

增材制造医疗器械专委会

目 次

前 言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	2
4 PEEK 母料的性能要求与试验方法	3
5 PEEK 原材料的性能要求与试验方法	5
6 质量管理规范	8
7 标识、包装、运输、贮存	8

增材制造医疗器械专委会

前 言

本文件按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国医疗器械行业协会增材制造医疗器械专业委员会提出并归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

本文件指导专家：

本文件首次发布于2022年

增材制造医疗器械专委会

用于医学植入物的增材制造聚醚醚酮（PEEK）材料

1 范围

本文件提供了用于医学植入物的聚醚醚酮（PEEK）材料的要求和相关的试验方法。

本文件涵盖了由供应商直接合成的 PEEK 母料和直接面向医用增材制造技术的 PEEK 原材料。其中，PEEK 母料包括粒料、粉末料和丝材；PEEK 原材料包括粒料、粉末料、丝材和粉末床熔融增材制造工艺中使用过的回收粉末料。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 1033 塑料 非泡沫塑料密度的测定
- GB/T 1034 塑料 吸水性的测定
- GB/T 1040 塑料 拉伸性能的测定
- GB/T 1041 塑料 压缩性能的测定
- GB/T 1043 塑料 简支梁冲击性能的测定
- GB/T 11546 塑料 蠕变性能的测定
- GB/T 14486 塑料 模塑件尺寸公差
- GB/T 15337 原子吸收光谱分析法通则
- GB/T 16422 塑料 实验室光源暴露试验方法
- GB/T 16631 高效液相色谱法通则
- GB/T 16886.1 医疗器械生物学评价第 1 部分：风险管理过程中的评价与试验
- GB/T 16886.2 医疗器械生物学评价第 2 部分：动物福利要求
- GB/T 16886.3 医疗器械生物学评价第 3 部分：遗传毒性、致癌性和生殖毒性试验
- GB/T 16886.4 医疗器械生物学评价第 4 部分：与血液相互作用试验选择
- GB/T 16886.5 医疗器械生物学评价第 5 部分：体外细胞毒性试验
- GB/T 16886.6 医疗器械生物学评价第 6 部分：植入后局部反应试验
- GB/T 16886.7 医疗器械生物学评价第 7 部分：环氧乙烷灭菌残留量
- GB/T 16886.9 医疗器械生物学评价第 9 部分：潜在降解产物的定性和定量框架
- GB/T 16886.10 医疗器械生物学评价第 10 部分：刺激与皮肤致敏试验
- GB/T 16886.11 医疗器械生物学评价第 11 部分：全身毒性试验
- GB/T 16886.12 医疗器械生物学评价第 12 部分：样品制备与参照材料
- GB/T 17037.4 塑料 热塑材料试样的注塑 第4部分:模塑收缩率的测定
- GB/T 1843 塑料 悬臂梁冲击强度的测定
- GB/T 19077 粒度分布 激光衍射法
- GB/T 2411 塑料和硬橡胶 使用硬度计测定压痕硬度（邵氏硬度）
- GB/T 25262 塑料 滑动摩擦磨损试验方法
- GB/T 2916 塑料 氯乙烯均聚和共聚树脂 用空气喷射筛装置的筛分析
- GB/T 35022 增材制造 主要特性和测试方法 零件和粉末原材料

GB/T 35351-2017 增材制造 术语

GB/T 3682.1 塑料热塑性塑料熔体质量流动速率 (MFR) 和熔体体积流动速率 (MVR) 的测定第 1 部分: 标准方法

GB/T 37463 增材制造 塑料材料粉末床熔融工艺规范

GB/T 39328 增材制造 塑料材料挤出成形工艺规范

GB/T 39486 化学试剂 电感耦合等离子体质谱分析方法通则

GB/T 7141 塑料 热老化试验方法

GB/T 7325 产品几何量技术规范 (GPS) 评定圆度误差的方法 半径变化测量

GB/T 9341 塑料 弯曲性能的测定

GB/T 9871 硫化橡胶或热塑性橡胶老化性能的测定.拉伸应力松弛试验

JY/T 0568 电感耦合等离子体质谱分析方法通则

SN/T 2810 出口食品接触材料 高分子材料 二苯砷和4,4'-二氯二苯砷的测定

SN/T 3003 塑料 聚合物的热重分析法 (TG)

YY/T 0287 医疗器械 质量管理体系用于法规的要求

YY/T 0313 医用高分子产品 包装和制造商提供信息的要求

YY/T 0660 外科植入物用聚醚醚酮 (PEEK) 聚合物的标准规范

YY/T 1707 外科植入物 植入医疗器械用聚醚醚酮聚合物及其复合物的差示扫描量热法

YY/T 0618 医疗器械细菌内毒素试验方法 常规监控与跳批检验

DB13/T 5127.6 植入性医疗器械高分子材料浸提液中有毒有害物质的测定 丙酮迁移量气相色谱法

ASTM D6068 塑料材料J-R曲线测定的标准试验方法

ASTM D7774 塑料弯曲疲劳性能的标准试验方法

ASTM D7791 塑料单轴疲劳性能的标准试验方法

ASTM F3456 医用粉末床熔融工艺中增材制造原料粉末再利用方案的标准指南

中华人民共和国药典2020年版第四部

3 术语和定义

GB/T 35351-2017 定义的术语及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

PEEK 母料 PEEK raw materials

通过反应釜直接合成的, 经过适当清洁、加工等工序得到的 PEEK 聚合物。PEEK 母料通常包括粉末料、粒料、丝材。

3.2

PEEK 原材料 PEEK feedstock

由原材料不经过任何处理, 或再经过研磨加工、筛选、挤塑、模塑等工艺获得, 直接供给增材制造装备使用和消耗从而得到零件的材料形式。PEEK 原材料通常包括粉末料、粒料、丝材和粉末床熔融增材制造工艺中使用过的回收粉末料。

3.3

增材制造 PEEK 零件 Additive manufactured PEEK parts

由 PEEK 原材料通过增材制造工艺成形的制件或器械。

4 PEEK 母料的性能要求与试验方法

4.1 成分

4.1.1 化学组成

本文件涵盖的 PEEK 为纯半结晶共聚物，是由亚苯环与醚键（E）及羰基（或酮（K））连接形成的结构单元组成的聚合物，该聚合物结构由 EEK 重复单元组成，化学结构如图 1。

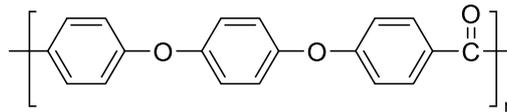


图 1 PEEK 的化学结构

4.1.2 红外光谱特征

PEEK 材料的红外光谱为其分子重复单元的特征光谱，典型谱图见图 2。PEEK 聚合物的红外光谱的主要吸收峰与该材料的标准对照图谱的特征吸收峰相吻合。

PEEK 红外光谱中特征吸收峰的参考值如表 1 所示，特征吸收峰与表 1 误差在 ±5% 是可以接受的。与图 2 相比，样品红外光谱中所出现的其余吸收峰，可能表示含有其它的聚芳醚酮（PAEK）或其它杂质。

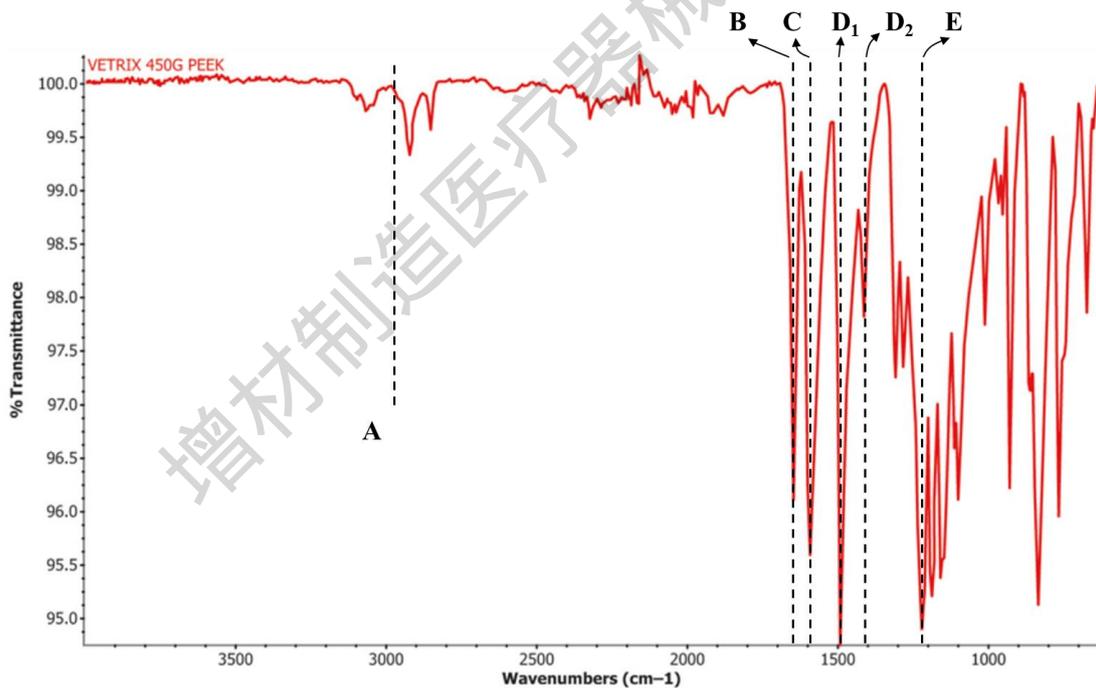


图 2 PEEK 的典型红外光谱图

表 1 PEEK 红外光谱图特征吸收峰的参考值

序号	波数 (cm ⁻¹)	化学键
A	3050	C=C-H
B	1650	C=O
C	1580	芳香环面内骨架振动
D ₁	1474	芳香环旋转
D ₂	1407	
E	1050~1300	C-O-C

4.1.3 重金属

可依据 GB/T 15337、GB/T 39486、JY/T 0568 或《中华人民共和国药典》2020 版第四部通则 0821 重金属检查法等，对 PEEK 母料中的重金属含量进行测定。确定重金属总量（即银 Ag，砷 As，铋 Bi，镉 Cd，铜 Cu，汞 Hg，钼 Mo，铅 Pb，锑 Sb 和锡 Sn 的含量总和），重金属总量要求 ≤ 100 mg/kg。

PEEK 母料中特定重金属元素限值如表 2 所示。

表 2 特定重金属元素的限值

元素	最大值 mg/kg
砷	3
镉	5
汞	5
铅	30

4.1.4 可沥滤物

对用于 PEEK 母料制备过程中的任何单体或添加剂都应测定其残留水平，可按照 GB/T 16886 系列标准和《医疗器械已知可沥滤物测定方法验证及确认注册技术审查指导原则》所述的浸提方法进行可沥滤物的浸提。表 3 给出了本文件推荐的已知可沥滤物的检测方法、推荐测试标准及容许残留量。

除表 3 所推荐的测试方法之外，包括高效液相色谱-二极管阵列检测法（HPLC-DAD）、高效液相色谱-荧光检测法（HPLC-FLD）、高效液相色谱-质谱法（LC-MS）、离子色谱法（IC）、气相色谱-氢火焰离子化检测法（GC-FID）、气相色谱-质谱法（GC-MS）和傅里叶变换红外光谱法（FTIR）或其它供应方和采购方都认可的方法作为补充。

表 3 PEEK 中已知可沥滤物的检测方法及其容许残留量

物质	推荐测试方法	推荐测试标准	推荐容许残留量 (mg/kg, ppm)
4,4'-二氟二苯甲酮	高效液相色谱法	GB/T 16631	32
对苯二酚	高效液相色谱法	GB/T 16631	75
二苯砷	高效液相色谱法	SN/T 2810-2014	40
丙酮	气相色谱-氢火焰离子化检测法	DB13/T 5127.6-2019	5000

4.2 热性能

依据 YY/T 0660 标准对 PEEK 母料进行特征温度参数的标定，包括玻璃化转变温度 (T_g)，熔点 (T_m)，结晶峰值温度 (T_c)，典型转变温度范围参考 YY/T 0660。

4.3 密度与力学性能

本文件中提出的 PEEK 母料的力学性能，其制样条件和程序需依据对应的国家标准规定进行，通常采用模塑与机械加工的方式进行制样。本文件里所提出的力学性能为可供参考的项目，具体力学性能需求应该按照 PEEK 母料供应商和采购商的要求协定，以满足对应医疗器械的规范要求。密度与力学性能条目、试验方法和参考值范围见表 4 所示。

表 4 密度与力学性能

项目	试验方法	参考值
密度/g/cm ³	GB/T 1033	1.28~1.32
屈服拉伸强度，最小值/MPa	GB/T 1040	90
断裂拉伸强度，最小值/MPa	GB/T 1040	70
拉伸模量，最小值/GPa	GB/T 1040	3

断裂伸长率, 最小值/%	GB/T 1040	5
弯曲强度, 最小值/MPa	GB/T 9341	110
弯曲模量, 最小值/GPa	GB/T 9341	3
压缩强度, 最小值/MPa	GB/T 1041	110
简支梁冲击强度(缺口), 最小值/kJ/m ²	GB/T 1043	5
悬臂梁冲击强度(缺口), 最小值/kJ/m ²	GB/T 1843	4

4.4 生物相容性

不同类别医疗器械对于生物相容性中的性能要求不同, 对于 PEEK 母料的生物相容性要求也不同, 拟用于不同器械的 PEEK 母料的生物学评价试验项目参考 GB/T 16886.1 附录 A 的要求。在生物学评价中, PEEK 母料应采用与预期制造的器械相同的灭菌方式。各项生物学评价试验需根据 GB/T 16886 标准所规定的方式进行制样和试验。PEEK 母料供应商需提供化学品安全技术说明书 (MSDS)。

4.5 细菌内毒素

依据 YY/T 0618 或《中华人民共和国药典》2020 年版第四部 1143 对 PEEK 母料的细菌内毒素进行检测, 建议内毒素含量 ≤ 0.5 EU/mL 或 ≤ 20 EU/件。当使用 EU/mL 单位报告内毒素含量时, 需同时提供浸提比例。

5 PEEK 原材料的性能要求与试验方法

增材制造 PEEK 原材料可以由 PEEK 母料厂商直接供应, 但由于 PEEK 原材料通常需与增材制造厂商所提供的增材制造装备和工艺方法相适配, 因此, PEEK 原材料可以由增材制造厂商或医疗器械厂商根据增材制造工艺和医疗器械的规范要求, 对原材料厂商供应的 PEEK 母料进行研磨加工、筛选、挤塑、模塑等工艺获得。针对不同增材制造工艺, PEEK 原材料的形态可以是粉末料、粒料、丝材。

5.1 成分

5.1.1 红外光谱特征

依据本文件中的 4.1.2 所述试验方法对 PEEK 原材料进行红外光谱测试, 其红外光谱应与 PEEK 母料厂商提供的红外光谱相符合。

5.1.2 重金属

PEEK 原材料的重金属测试方法与限值与本文件中 4.1.3 一致。

5.1.3 可沥滤物

依据本文件中的 4.1.4 所述试验方法对 PEEK 原材料的可沥滤物进行检测, 以满足对应增材制造工艺和医疗器械的规范要求。如在制备 PEEK 原材料过程中引入了其它杂质, 应根据 PEEK 原材料的制备工艺开展新的可沥滤物研究。

5.2 工艺要求

5.2.1 熔体质量流动速率 (MFR)

熔体质量流动速率直接影响 PEEK 原材料生产和增材制造工艺过程的流变特性, 需按照 GB/T 3682.1 对 PEEK 原材料的熔体质量流动速率 (MFR) 进行测定。

5.2.2 含水率与干燥特性

供应商应提供含水率数值，建议含水率 $\leq 0.3\%$ 。供应商需向采购商提供 PEEK 原材料的干燥处理工艺，主要参数至少包括干燥模式、干燥温度与干燥时间等。

5.2.3 成型收缩率

成型收缩率直接影响 PEEK 原材料生产和增材制造工艺过程的成形能力，需依据 GB/T 17037.4 对 PEEK 原材料进行平行于流动方向和垂直于流动方向成型收缩率的测定，PEEK 原材料平行于流动方向的成型收缩率 $\leq 1.3\%$ ，垂直于流动方向成型收缩率为 $\leq 1.5\%$ 。

5.2.4 高温稳定性

高温稳定性直接影响用料生产和增材制造工艺过程的稳定性，建议依据 SN/T 3003 采用热重分析法对其高温稳定性进行评估，建议试样受热的最高温度为 600°C 。其它测试条件和要求应该按照原材料供应商和采购商的要求协定，以满足对应增材制造工艺的规范要求。

5.2.5 工艺温度参数

供应商需制定符合对应增材制造工艺温度参数，并提供给采购商，主要参数包括打印温度、腔体温度、后处理温度、材料失稳起始温度等。

5.3 形态要求

根据供应商和采购商的要求协定，依据 GB/T 35022、GB/T 39328 和 GB/T 37463 对增材制造 PEEK 原材料的关键形态进行测量，尺寸精度与误差需符合增材制造工艺的规范要求。针对不同增材制造工艺，PEEK 原材料可以主要分为粒料、粉末料、丝材，其中丝材和粉末料的测试项目和测试方法要求如表 5。表 5 中未给定参考值的测试项目，由供应商和采购商自行协定。

表 5 形态要求

材料分类	测试项目	测试标准	参考值范围
丝材（挤出成形工艺）	直径偏差	GB/T 7325	$\leq \pm 3\%$
	圆度		≤ 0.05
粉末料（粉末床熔融工艺）	D_{v10}	GB/T 2916	/
	D_{v50}	GB/T 19077	/
	D_{v90}		/

5.4 致密度与力学性能

5.4.1 致密度

依据 GB/T 1033.1 的方法对增材制造 PEEK 零件的密度进行测定，得到增材制造 PEEK 零件的密度。与 PEEK 原材料供应商提供的密度数值相比，得到增材制造 PEEK 零件的致密度。致密度的要求可由供应商和医疗器械制造商协商达成一致。

5.4.2 力学性能

需根据医疗器械的用途要求，PEEK 原材料提供商需依据 GB/T 39328 和 GB/T 37463 制定其 PEEK 原材料对应推荐的关键增材制造工艺参数，在该工艺参数下，增材制造 PEEK 零件力学性能的制造方法和试验方法可依据表 6 规定。具体性能指标及要求可由供应商和医疗器械制造商协商达成一致。

表 6 增材制造 PEEK 零件的力学性能的制样与试验方法

项目	制样方法	试验方法
屈服拉伸强度/MPa	GB/T 39328 或 GB/T 37463	GB/T 1040
断裂拉伸强度/MPa		GB/T 1040
拉伸模量/GPa		GB/T 1040
断裂伸长率/%		GB/T 1040
弯曲强度/MPa		GB/T 9341
弯曲模量/GPa		GB/T 9341
压缩强度/MPa		GB/T 1041
简支梁冲击强度（缺口）/kJ/m ²		GB/T 1043
悬臂梁冲击强度（缺口）/kJ/m ²		GB/T 1843
邵氏硬度 D		GB/T 2411
蠕变性能		GB/T 11546.1 GB/T 11546.2
疲劳性能		ASTM D7774 ASTM D7791
断裂性能		ASTM D6068
应力老化与自然老化性能		GB/T 9871 GB/T 16422.1 GB/T 16422.2 GB/T 16422.3 GB/T 16422.4
热老化性能		GB/T 7141-2008
摩擦性能		GB/T 25262-2010 ASTM D3702-2014

5.5 其它性能

PEEK 原材料提供商需根据与采购商的协定要求，制定 PEEK 原材料对应的关键增材制造工艺参数与增材制造 PEEK 零件其它性能的关系。

5.6 生物相容性

PEEK 原材料需依据本文件中 4.2 小节内容要求进行生物相容性评价试验。由 PEEK 母料不经过添加剂材料复合或者改性等程序，不改变其化学成分和结构，PEEK 原材料制备过程中不引入其它杂质，且满足本文件中 5.1 要求的 PEEK 原材料，可直接引用原材料供应商的生物相容性试验评价结果。

备注：增材制造过程对 PEEK 医学植入物的生物相容性可能带来风险，例如残留粉末等，需额外进行评估。

5.7 批次稳定性

PEEK 原材料供应商应保障不同批次 PEEK 原材料的性能稳定性，具体的批次稳定性条件和要求应由供应商和采购商协定，以满足对应增材制造工艺和医疗器械的规范要求。

5.8 材料的重复利用要求

在粉末床熔融增材制造工艺中，PEEK 粉末料可以进行重复使用，或者回收的 PEEK 粉末料可以与原始粉末按照比例混合后进行再次使用，使用要求和标准应符合 GB/T 37463 中对于 I 类工艺级别的粉末料/混料的要求要求。同时，材料重复利用的具体要求应由 PEEK 原材料供应商和采购商协定，以满足对应增材制造工艺和医疗器械的规范要求。

6 质量管理规范

本文件范围内所述的 PEEK 母料和 PEEK 原材料应按照 YY/T 0287 规定的质量管理体系生产。

7 标识、包装、运输、贮存

7.1 标识与包装

PEEK母料和PEEK原材料的包装需符合YY/T 0313的要求。

PEEK母料的包装标识，需包含材料名称、型号、生产日期、出厂批号、公司名称、适用范围与注意事项。

PEEK原材料标识，需包含材料名称、型号、生产日期、出厂批号、材料关键形态尺寸、公司名称、适用范围与注意事项。

包装要牢固、防潮、整洁、美观、无异气味，便于装卸、仓储和运输。

7.2 运输

运输过程需保证包装不得损坏，标识完好。

7.3 贮存

材料应贮存在洁净、干燥的成品库中。不得与有毒、有害、有异味、易挥发、易腐蚀的物品混储。供应商应提供在本文件规定的条件下运输贮存的保质期。
